

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-018711

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

(21)Application number : 2002-176979

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 18.06.2002

(72)Inventor : ICHIKAWA TETSUSHI

KUWABARA HISAMASA

ECHIGO MASATOSHI

(54) METHOD FOR CONTROLLING POT LIFE OF EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for controlling a pot life in normal temperature curing of an epoxy resin composition.

SOLUTION: In the method for controlling the pot life, an epoxy resin curing agent consisting essentially of a polyamino composition containing a polyamino compound having a specific structure and being superior on safety and hygiene and having good storage stability and obtained by addition reaction of the polyamino compound having the specific structure with styrene is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

AN 2004:52931 CAPLUS
 DN 140:112205
 ED Entered STN: 22 Jan 2004
 TI Controlling of pot life of epoxy resin compositions
 IN Ichikawa, Satoshi; Kuwahara, Hisamasa; Echigo, Masatoshi
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-50
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2004018711	A2	20040122	JP 2002-176979	20020618
PRAI	JP 2002-176979		20020618		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2004018711	ICM	C08G059-50
	IPCI	C08G0059-50 [I,C,7]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-50 [I,A]
	FTERM	4J036/AA01; 4J036/AD08; 4J036/DA05; 4J036/DA09; 4J036/DB06; 4J036/DB14; 4J036/DB25; 4J036/DB27; 4J036/DC03; 4J036/DC04; 4J036/DC05; 4J036/DC06; 4J036/DC09; 4J036/DC10; 4J036/EA03; 4J036/HA13

AB Title pot life is controlled using curing agents containing PhCH2CH2NR1CH2ACH2NR2R3 (A = C6H4, cyclohexylene; R1-R3 = H, phenethyl) prepared by addition of A(CH2NH2)2 (A = same as above) to styrene. Thus, Epikote 828 (bisphenol A epoxy resin), m-xylylenediamine-styrene adduct, and modified polyamine (prepared from m-xylylenediamine, PhOH, and HCHO) were mixed and stored in a cup at 23° and 50% RH to show pot life 15 min.

ST epoxy resin crosslinker xylylenediamine styrene adduct; pot life control bisphenol A epoxy resin; formaldehyde phenol xylylenediamine copolymer crosslinker

IT Phenolic resins, preparation
 RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
 (aminoplast-; controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

IT Crosslinking agents
 (controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

IT Epoxy resins, reactions
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

IT Aminoplasts
 RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
 (phenolic; controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

IT 100-42-5DP, Styrene, reaction products with diamines
 1477-55-0DP, m-Xylylenediamine, reaction products with styrene
 2579-20-6DP, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane, reaction products with styrene 57214-10-5P, Formaldehyde-phenol-m-xylylenediamine copolymer 84665-16-7P
 RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
 (controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

IT

100-42-5, Styrene, reactions 1477-55-0,
m-Xylylenediamine 2579-20-6, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane
25068-38-6, Epikote 828

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(controlling of pot life of epoxy resin compns. using curing agents
containing styrene-diamine adducts and optionally other polyamines)

DERWENT-ACC-NO: 2004-286758

DERWENT-WEEK: 200438

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pot-life regulation of epoxy-resin composition, involves using epoxy resin hardener having polyamino composition containing polyamino compound which is addition product of polyamino compound with styrene and side chain radical structures

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC [MITN]

PRIORITY-DATA: 2002JP-0176979 (June 18, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2004018711 A</u>	January 22, 2004	N/A	008	C08G 059/50

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2004018711A	N/A	2002JP0176979	June 18, 2002

INT-CL (IPC): C08G059/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004018711A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The pot-life of an epoxy resin composition is regulated using an epoxy resin hardener which has a polyamino composition. The composition contains polyamino compound (B) chosen from addition product obtained by addition reaction of polyamino compound (A) with styrene and structures of side chain radical (2) differing from each other.

DETAILED DESCRIPTION - The pot-life of an epoxy resin composition is regulated using an epoxy resin hardener which has a polyamino composition. The composition contains polyamino compound (B) chosen from addition product obtained by addition reaction of polyamino compound (A) with styrene and structures of side chain radical of formula (2) differing from each other. The polyamino compound has formula (1):

H₂N-H₂C-A-CH₂-NH₂ (1)

A = phenylene group of cyclohexylene group; and

R₁-R₃ = H or phenethyl group.

USE - For regulating pot life of an epoxy resin composition.

ADVANTAGE - The method improves the storage stability of the epoxy resin composition.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POT LIFE REGULATE EPOXY RESIN COMPOSITION EPOXY RESIN HARDEN COMPOSITION CONTAIN COMPOUND ADD PRODUCT COMPOUND STYRENE SIDE CHAIN RADICAL STRUCTURE

DERWENT-CLASS: A21 A60

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D03;

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the pot-life accommodation approach of the epoxy resin constituent characterized by mixing with other components as an indispensable component of an epoxy resin curing agent, and using the specific poly amino constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]

It is known widely that the various Pori amino compounds are used as an epoxy resin curing agent and its raw material. The epoxy resin constituent for room temperature setting using these epoxy resin curing agents is especially used for engineering works and the construction fields, such as lining, reinforcement and repair of the coating fields, such as a vessel, a bridge, and an anticorrosive paint for land-and-sea top iron structures, and the concrete structure, flooring of a building, lining of a water-and-sewage facility, pavement material, and a binder, widely. The epoxy resin curing agent which makes a raw material the Pori amino compound and this which are shown by (1) formula mentioned later especially has the features, such as giving the epoxy resin hardened material excellent in a water resisting property and chemical resistance which gives the gloss and the epoxy resin hardening paint film excellent in smooth nature which give good hardenability to an epoxy resin constituent as compared with the epoxy resin curing agent which makes a raw material other Pori amino compounds and this.

[0003]

On the other hand, since the epoxy resin curing agent which makes a raw material the Pori amino compound and these which are shown by (1) formula has high reactivity with an epoxy resin, in room temperature setting, the epoxy resin constituent has short pot life, and has the fault that workability is bad.

[0004]

when the SHINOECHIRU-ized Pori amino compound obtained from the former by the Michael addition reaction of the Pori amino compound and acrylonitrile is used as an epoxy resin curing agent, giving long pot life to an epoxy resin constituent is known (for example, the Kakiuchi *****, a new epoxy resin, 186 pages, Shokodo, (1985)), and it mixes to the epoxy resin curing agent which makes a raw material the Pori amino compound and these which are shown by (1) formula, and pot life is adjusted -- things can be carried out. However, since acrylonitrile is specified as specified chemical substances and a deleterious substance, in recent years, its mixing and using this Pori amino compound for an epoxy resin curing agent from on insurance health is decreasing.

[0005]

Moreover, JP,11-80322,A is the hypoviscosity by the Michael addition reaction of the Pori amino compound and an unsaturated-carboxylic-acid ester compound. Although the pot-life extension approach in the room temperature setting of the epoxy resin constituent with which harmful nature used this compound as an epoxy resin curing agent about the low compound is indicated Since the amino

group and an ester group exist in this compound, ester transamidation advances during preservation. A viscosity rise arises by generation of an amide, preservation stability is bad, and in order that an ester group may decrease, when it is used as an epoxy resin curing agent, the pot-life accommodation effectiveness of an epoxy resin constituent becomes small.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

As an indispensable component of an epoxy resin curing agent, the purpose of this invention is insurance health top dominance, uses the poly amino constituent with which preservation stability contains the Pori amino compound of good specific structure, mixing it with other Pori amino-compound components, and is to offer the accommodation approach of the pot life in the room temperature setting of an epoxy resin constituent.

[0007]

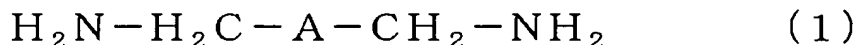
[A means to solve invention]

this invention persons are obtained by the addition reaction of the Pori amino compound and styrene with which are insurance health top dominance and preservation stability is indicated to be by good (1) formula, as a result of inquiring wholeheartedly. (2) That the pot life in epoxy resin constituent room temperature setting can be adjusted by using the poly amino constituent which uses as an indispensable component the Pori amino compound which consists of each addition product which is shown by the formula, and with which the configurations of a side chain radical differ mutually, mixing with other Pori amino-compound components Header, It resulted in this invention.

[0008]

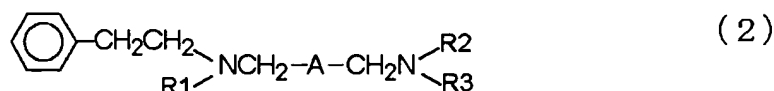
That is, this invention is obtained by the addition reaction of the Pori amino-compound A and styrene which are shown by (1) formula, and offers the pot-life accommodation approach of the epoxy resin constituent characterized by using the epoxy resin curing agent containing the poly amino constituent which uses as an indispensable component Pori amino-compound B which is at least one chosen from each addition product which is shown by (2) formulas, and with which the configurations of a side chain radical differ mutually.

[Formula 3]



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

[Formula 4]



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

R 1、R 2、R 3は各々独立して水素またはフェネチル基である。

[0009]

[Embodiment of the Invention]

As Pori amino-compound A shown by (1) formula used by this invention, an orthochromatic xylene

diamine, meta-xylylene diamine, PARAKI silylene diamine, 1, 2-bis(aminomethyl) cyclohexane, 1, 3-bis(aminomethyl) cyclohexane, 1, and 4-bis(aminomethyl) cyclohexane etc. is raised. In this, especially a desirable thing is a meta-xylylene diamine, 1, and 3-bis(aminomethyl) cyclohexane.

[0010]

It is obtained by the addition reaction of said amino-compound A and styrene, and is set to amino-compound B used by this invention from at least one compound chosen from each addition product which is shown by (2) formulas, and with which the configurations of a side chain radical differ mutually. each addition product from which the configuration of a side chain radical differs mutually here -- (2) types -- setting -- both R1 R2 and R3 -- although -- the addition product the addition product the addition product which is hydrogen, and any whose two are hydrogen, and whose remaining one is a phenethyl radical, and any whose two are phenethyl radicals and whose remaining one is hydrogen, and any -- although -- it is the addition product which is a phenethyl radical. In this invention, these addition products are used as independent or mixture.

[0011]

In this invention, in case amino-compound B is manufactured, it is desirable to use the catalyst which presents strong base nature. For example, although there are alkali metal, an alkali-metal amide, alkylation alkali metal, etc., it is an alkali-metal amide (general formula MNRR': in M, alkali metal becomes independent, in N, nitrogen, R, and R' becomes independent respectively, and they are hydrogen or an alkyl group) preferably, and especially lithium amide (LiNH₂) is desirable.

[0012]

In this invention, Pori amino-compound components other than the polyamide compound B are chosen from the denaturation Pori amino compound with which the poly amino constituent makes a raw material the aliphatic series Pori amino compound, the alicycle group Pori amino compound, the aromatic series Pori amino compound, and these, including said polyamide compound B as an indispensable component. The denaturation Pori amino compound of the alicycle group Pori amino compound whose A of the denaturation Pori amino compound of the aliphatic series Pori amino compound whose A of the Pori amino compound shown by (1) formula in these Pori amino compounds is a phenylene group, or the Pori amino compound shown by (1) formula is a cyclo hexylene radical is desirable.

[0013]

By at least one approach chosen from denaturation according the Pori amino compound which is a raw material to the Mannich reaction of a phenol system compound and an aldehyde compound, denaturation by the reaction with an epoxy compound, the denaturation by the reaction with the compound which has a carboxyl group, and denaturation by the Michael reaction with an acrylic compound, said denaturation Pori amino compound denaturalizes and is obtained.

[0014]

Although the mixed rate of said Pori amino-compound B and other Pori amino-compound components is chosen as arbitration and it is not limited especially, the pot life of an epoxy resin constituent becomes long, so that there are many mixed rates of Pori amino-compound B. Therefore, the epoxy resin constituent which has the pot life suitable for the purpose is obtained by selecting this mixed rate appropriately.

[0015]

[Example]

This invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely below.

[0016]

The synthetic example 1

Meta-xylylene diamine (it is described as Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make and Following MXDA) 817.2g (6.0 mols) and lithium amide (reagent made from Merk) 2.9g (0.13 mols) were taught to two liter flasks equipped with churning equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the tap funnel, and the cooling pipe, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the

nitrogen air current, agitating. Styrene (Wako Pure Chem make, special grade chemical) 625.2g (6.0 mols) was dropped over 2 hours, keeping at 80 degrees C. It maintained at 80 degrees C after dropping termination for 1 hour.

23.4g (1.3 mols) of water of 10 time molar quantity of the lithium amide cooled and taught to the room temperature after that was added, and it agitated. The precipitate in the liquid in a flask was distilled off by filtration, water was distilled off by vacuum distillation after separation, and poly amino constituent A1380.7g was obtained.

[0017]

The synthetic example 2

MXDA681.0g (5.0 mols) and lithium amide 3.7g (0.16 mols) were taught to the same flask as an example 1, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current, agitating. Styrene 781.5g (7.5 mols) was dropped over 2.5 hours, keeping at 80 degrees C. It maintained at 80 degrees C after dropping termination for 1 hour. 28.8g (1.6 mols) of water of 10 time molar quantity of the lithium amide cooled and taught to the room temperature after that was added, the same actuation as the synthetic example 1 was performed, and poly amino constituent B1395.6g was obtained.

[0018]

The synthetic example 3

1 and 3-bis(aminomethyl) cyclohexane (it is described as Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, following 1, and 3-BAC) 853.2g (6.0 mols) and lithium amide 3.0g (0.13 mols) were taught to the same flask as the synthetic example 1, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current, agitating. Styrene 625.2g (6.0 mols) was dropped over 2 hours, keeping at 80 degrees C. It maintained at 80 degrees C after dropping termination for 1 hour. 23.4g (1.3 mols) of water of 10 time molar quantity of the lithium amide cooled and taught to the room temperature after that was added, the same actuation as the synthetic example 1 was performed, and the 1409.3 g poly amino constituent C was obtained.

[0019]

The synthetic example 4

1 and 3-BAC711.0g (5.0 mols) and lithium amide 3.7g (0.16 mols) were taught to the same flask as the synthetic example 1, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current, agitating. Styrene 781.5g (7.5 mols) was dropped over 2.5 hours, keeping at 80 degrees C. It maintained at 80 degrees C after dropping termination for 1 hour. 28.8g (1.6 mols) of water of 10 time molar quantity of the lithium amide cooled and taught to the room temperature after that was added, the same actuation as the synthetic example 1 was performed, and the 1424.4 g poly amino constituent D was obtained.

[0020]

The synthetic example 5

MXDA612.9g (4.5 mols) and phenol 423.45g (4.5 mols) were taught to the same flask as an example 1, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current, agitating. Formalin (37% water solution of 8% methanol content) 243.3g (3.0 mols) was dropped over 1.5 hours at 80 degrees C. After dropping termination, the temperature up was carried out to 100 degrees C, and the reaction was performed for 1.5 hours. The temperature up was carried out to 150 degrees C over 2 hours, distilling off water after that, the reaction was performed at this temperature for 1 hour, and denaturation Pori amino-compound E1072.0g by the Mannich reaction was obtained.

[0021]

The synthetic example 6

MXDA of the synthetic example 5 was changed into 1 and 3-BAC639.9g (4.5 mols), it compounded by the same approach, and denaturation Pori amino-compound F1095.6g was obtained.

[0022]

The synthetic examples 7-9

It mixed at a rate which shows denaturation Pori amino-compound E shown in the poly amino

constituent A shown in the synthetic example 1, and the synthetic example 5 in Table 1, and epoxy resin curing agent G-I was obtained.

[0023]

The synthetic examples 10-12

It mixed at a rate which shows denaturation Pori amino-compound E shown in the poly amino constituent B shown in the synthetic example 2, and the synthetic example 5 in Table 1, and epoxy resin curing agent J-L was obtained.

[0024]

The synthetic examples 13-15

It mixed at a rate which shows denaturation Pori amino-compound F shown in the poly amino constituent C shown in the synthetic example 3, and the synthetic example 6 in Table 2, and epoxy resin curing agent M-O was obtained.

[0025]

The synthetic examples 16-18

It mixed at a rate which shows denaturation Pori amino-compound E shown in the poly amino constituent D shown in the synthetic example 4, and the synthetic example 6 in Table 2, and epoxy resin curing agent P-R was obtained.

[0026]

Examples 1-4

The preservation stability of poly amino constituent A-D obtained in the synthetic examples 1-4 was evaluated. The evaluation result was shown in Table 3.

[0027]

Examples 5-10

It blended at a rate which shows epoxy resin curing agent J-L shown in epoxy resin curing agent G-I and the synthetic examples 10-12 which were shown in the synthetic examples 7-9 in the bisphenol A mold liquefied epoxy resin (trade name: Epicoat 828, product made from Japan Epoxy Resin), and Table 2, and the epoxy resin constituent was prepared. The pot life of the obtained epoxy resin constituent was measured. The measurement result was shown in Table 4.

[0028]

Examples 11-16

It blended at a rate which shows epoxy resin curing agent P-R shown in epoxy resin curing agent M-O and the synthetic examples 16-18 which were shown in the synthetic examples 13-15 in the bisphenol A mold liquefied epoxy resin (trade name: Epicoat 828, product made from Japan Epoxy Resin), and Table 2, and the epoxy resin constituent was prepared. The pot life of the obtained epoxy resin constituent was measured. The measurement result was shown in Table 5.

[0029]

[Table 1]

合成例	7	8	9	10	11	12
エポキシ樹脂硬化剤(g)	G	H	I	J	K	L
ポリアミノ組成物A	25	50	75			
ポリアミノ組成物B				25	50	75
変性ポリアミノ化合物E	75	50	25	75	50	25

[0030]

[Table 2]

合成例	13	14	15	16	17	18
エポキシ樹脂硬化剤(g)	M	N	O	P	Q	R
ポリアミノ組成物C	25	50	75			
ポリアミノ組成物D				25	50	75
変性ポリアミノ化合物F	75	50	25	75	50	25

[0031]

[Table 3]

実施例	1	2	3	4
ポリアミノ組成物	A	B	C	D
保存安定性	良好	良好	良好	良好

[0032]

[Table 4]

実施例	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂組成物(g)						
エポコート828	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤G	39					
エポキシ樹脂硬化剤H		40				
エポキシ樹脂硬化剤I			41			
エポキシ樹脂硬化剤J				50		
エポキシ樹脂硬化剤K					54	
エポキシ樹脂硬化剤L						58
ポットライフ(min)	15	22	50	27	39	68

[0033]

[Table 5]

実施例	13	14	15	16	17	18
エポキシ樹脂組成物(g)						
エポコート828	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤M	39					
エポキシ樹脂硬化剤N		40				
エポキシ樹脂硬化剤O			41			
エポキシ樹脂硬化剤P				50		
エポキシ樹脂硬化剤Q					54	
エポキシ樹脂硬化剤R						58
ポットライフ(min)	15	22	50	27	39	68

[0034]

Evaluation of the poly amino constituent and an epoxy resin constituent was performed by the following approaches.

<Preservation stability>

200g of the poly amino constituents was put into the 225ml carboy, they were sealed, and appearance change and viscosity change were observed after preservation for one month under the condition of 23 degrees C and 50%RH.

<Pot life>

100g of epoxy resin constituents was put into the 300ml cup made from polypropylene, it was left under the condition of 23 degrees C and 50%RH, and the time of concentration to peak exothermic temperature was measured.

[0035]

[Effect of the Invention]

The pot life of an epoxy resin constituent can be adjusted by using it, being obtained by the addition reaction of the Pori amino compound and styrene with which are insurance health top dominance and preservation stability is indicated to are by good (1) formula, and mixing with other Pori amino compound components by using as an indispensable component the Pori amino compound which consists of each addition product which is shown by (2) formulas, and with which side chain radicals differ mutually so that clearly from the above example. Thereby, the epoxy resin constituent which has suitable pot life according to the purpose can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

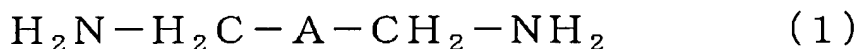
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

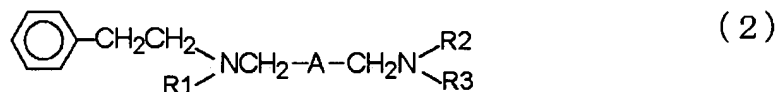
(1) The pot-life accommodation approach of the epoxy resin constituent characterized by using the epoxy resin curing agent containing the poly amino constituent which uses as an indispensable component Pori amino-compound B which is at least one chosen from each addition product which is obtained by the addition reaction of the Pori amino-compound A and styrene which are shown by the formula, and is shown by (2) formulas, and with which the configurations of a side chain radical differ mutually.

[Formula 1]



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

[Formula 2]



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

R 1、R 2、R 3は各々独立して水素またはフェネチル基である。

[Claim 2]

The pot-life accommodation approach of an epoxy resin constituent according to claim 1 that Pori amino-compound components other than Pori amino-compound B contained in said epoxy resin curing agent are at least one chosen from the aliphatic series Pori amino compound, the alicycle group Pori amino compound, the aromatic series Pori amino compound, and the denaturation Pori amino compound that makes these a raw material.

[Claim 3]

The pot-life accommodation approach of the epoxy resin constituent according to claim 1 which is a denaturation Pori amino compound with which Pori amino-compound components other than Pori amino-compound B contained in said epoxy resin curing agent use as a raw material the Pori amino

compound shown by (1) formula.

[Claim 4]

The pot-life accommodation approach of the epoxy resin constituent according to claim 2 or 3 obtained by at least one denaturation approach that said denaturation Pori amino compound is chosen from denaturation by the Mannich reaction of a phenol system compound and an aldehyde compound, denaturation by the reaction with an epoxy compound, the denaturation by the reaction with the compound which has a carboxyl group, and denaturation by the Michael reaction with an acrylic compound.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18711

(P2004-18711A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 59/50

F I

C08G 59/50

テーマコード (参考)

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-176979 (P2002-176979)

(22) 出願日 平成14年6月18日 (2002.6.18)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 市川 哲史

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 桑原 久征

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 越後 雅敏

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂組成物の常温硬化におけるポットライフの調節方法を提供する。

【解決手段】 安全衛生上優位であり、保存安定性が良好である特定構造のポリアミノ化合物とスチレンとの付加反応により得られる特定構造のポリアミノ化合物を含むポリアミノ組成物を必須成分とするエポキシ樹脂硬化剤を用いる

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 式で示されるポリアミノ化合物 A とスチレンとの付加反応により得られ、(2) 式で示される互いに側鎖基の構成が異なる各付加物から選ばれる少なくとも 1 つであるポリアミノ化合物 B を必須成分とするポリアミノ組成物を含むエポキシ樹脂硬化剤を用いることを特徴とするエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法。

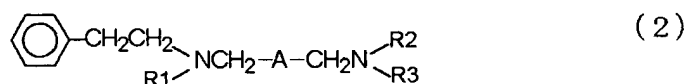
【化 1】



10

A はフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

【化 2】



A はフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

R 1、R 2、R 3 は各々独立して水素またはフェネチル基である。

20

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂硬化剤に含有されるポリアミノ化合物 B 以外のポリアミノ化合物成分が、脂肪族ポリアミノ化合物、脂環族ポリアミノ化合物、芳香族ポリアミノ化合物、およびこれらを原料とする変性ポリアミノ化合物から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法。

【請求項 3】

前記エポキシ樹脂硬化剤に含有されるポリアミノ化合物 B 以外のポリアミノ化合物成分が、(1) 式で示されるポリアミノ化合物を原料とする変性ポリアミノ化合物である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法。

30

【請求項 4】

前記変性ポリアミノ化合物が、フェノール系化合物とアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性、エポキシ化合物との反応による変性、カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、およびアクリル系化合物とのマイケル反応による変性から選ばれる少なくとも 1 つの変性方法で得られたものである請求項 2 または 3 記載のエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は特定のポリアミノ組成物をエポキシ樹脂硬化剤の必須成分として、他の成分と混合して用いることを特徴とするエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種ポリアミノ化合物がエポキシ樹脂硬化剤およびその原料として用いられていることは広く知られている。これらのエポキシ樹脂硬化剤を利用した常温硬化用エポキシ樹脂組成物は、特に船舶・橋梁・陸海上鉄構造物用防食塗料などの塗料分野、コンクリート構造物のライニング・補強・補修、建築物の床材、上下水道設備のライニング、舗装材、接着材などの土木・建築分野に広く利用されている。中でも後述する(1)式で示されるポリアミノ化合物およびこれを原料とするエポキシ樹脂硬化剤は他のポリアミノ化合物およびこ

50

れを原料とするエポキシ樹脂硬化剤と比較して、エポキシ樹脂組成物に良好な硬化性を与える、光沢、平滑性に優れたエポキシ樹脂硬化塗膜を与える、耐水性、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂硬化物を与える等の特長を有している。

【0003】

しかし、その反面(1)式で示されるポリアミノ化合物およびこれらを原料とするエポキシ樹脂硬化剤はエポキシ樹脂との反応性が高いために、そのエポキシ樹脂組成物は常温硬化ではポットライフが短く、作業性が悪いという欠点を有している。

【0004】

従来からポリアミノ化合物とアクリロニトリルとのマイケル付加反応により得られるシノエチル化ポリアミノ化合物をエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合にエポキシ樹脂組成物に長いポットライフを与えることが知られており(例えば、垣内弘編著、新エポキシ樹脂、186頁、昭晃堂、(1985))、(1)式で示されるポリアミノ化合物およびこれらを原料とするエポキシ樹脂硬化剤に混合し、ポットライフを調節することができる。しかし、アクリロニトリルは特定化学物質および劇物に指定されているため、近年では安全衛生上から該ポリアミノ化合物をエポキシ樹脂硬化剤に混合して使用することは少なくなっている。

10

【0005】

また、特開平11-80322号はポリアミノ化合物と不飽和カルボン酸エステル化合物とのマイケル付加反応による得られる、低粘度で、有害性が低い化合物に関するものであり、該化合物をエポキシ樹脂硬化剤として使用したエポキシ樹脂組成物の常温硬化におけるポットライフ延長方法が開示されているが、該化合物中にアミノ基とエステル基が存在するために、保存中にエステルアミド交換反応が進行し、アミドの生成により粘度上昇が生じ保存安定性が悪く、また、エステル基が減少するためにエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合にエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節効果は小さくなる。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エポキシ樹脂硬化剤の必須成分として、安全衛生上優位であり、保存安定性が良好である特定構造のポリアミノ化合物を含むポリアミノ組成物を他のポリアミノ化合物成分と混合して使用し、エポキシ樹脂組成物の常温硬化におけるポットライフの調節方法を提供することにある。

30

【0007】

【発明が解決するための手段】

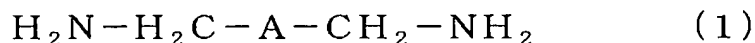
本発明者らは、鋭意検討した結果、安全衛生上優位であり、保存安定性が良好である(1)式で示されるポリアミノ化合物とスチレンとの付加反応により得られ、(2)式で示される互いに側鎖基の構成が異なる各付加物からなるポリアミノ化合物を必須成分とするポリアミノ組成物を他のポリアミノ化合物成分と混合して使用することでエポキシ樹脂組成物常温硬化におけるポットライフを調節できることを見出し、本発明に至った。

【0008】

即ち本発明は、(1)式で示されるポリアミノ化合物Aとスチレンとの付加反応により得られ、(2)式で示される互いに側鎖基の構成が異なる各付加物から選ばれる少なくとも1つであるポリアミノ化合物Bを必須成分とするポリアミノ組成物を含むエポキシ樹脂硬化剤を用いることを特徴とするエポキシ樹脂組成物のポットライフ調節方法を提供する。

40

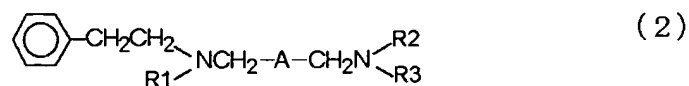
【化3】



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

【化4】

50



Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基である。

R 1、R 2、R 3は各々独立して水素またはフェネチル基である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される(1)式で示されるポリアミノ化合物Aとしては、オルソキシレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどがあげられる。この中で特に好ましいのは、メタキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンである。

【0010】

本発明で使用されるアミノ化合物Bとは、前記アミノ化合物Aとスチレンとの付加反応により得られ、(2)式で示される互いに側鎖基の構成が異なる各付加物から選ばれる少なくとも1つの化合物からなる。ここで、互いに側鎖基の構成が異なる各付加物とは、(2)式において、R 1、R 2およびR 3のいずれもが水素である付加物、いずれか2つが水素であり、残り1つがフェネチル基である付加物、いずれか2つがフェネチル基であり、残り1つが水素である付加物、およびいずれもがフェネチル基である付加物である。本発明では、これらの付加物は単独あるいは混合物として用いられる。

【0011】

本発明において、アミノ化合物Bを製造する際には、強塩基性を呈する触媒を使用することが好ましい。例えば、アルカリ金属、アルカリ金属アミド、アルキル化アルカリ金属などがあるが、好ましくはアルカリ金属アミド(一般式MNR R' : Mはアルカリ金属、Nは窒素、RおよびR'は各々独立して水素またはアルキル基である)であり、特にリチウムアミド(LiNH₂)が好ましい。

【0012】

本発明において、ポリアミノ組成物とは、前記ポリアミド化合物Bを必須成分として含むものであり、ポリアミド化合物B以外のポリアミノ化合物成分は、脂肪族ポリアミノ化合物、脂環族ポリアミノ化合物、芳香族ポリアミノ化合物、およびこれらを原料とする変性ポリアミノ化合物から選ばれる。これらのポリアミノ化合物の中で(1)式で示されるポリアミノ化合物のAがフェニレン基である脂肪族ポリアミノ化合物の変性ポリアミノ化合物、あるいは(1)式で示されるポリアミノ化合物のAがシクロヘキシレン基である脂環族ポリアミノ化合物の変性ポリアミノ化合物が好ましい。

【0013】

前記変性ポリアミノ化合物は、原料であるポリアミノ化合物を、フェノール系化合物とアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性、エポキシ化合物との反応による変性、カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、およびアクリル系化合物とのマイケル反応による変性から選ばれる少なくとも1つの方法で変性して得られる。

【0014】

前記ポリアミノ化合物Bと他のポリアミノ化合物成分との混合割合は任意に選ばれ、特に限定されるものではないが、ポリアミノ化合物Bの混合割合が多いほどエポキシ樹脂組成物のポットライフは長くなる。従って、この混合割合を適切に選定することにより、目的に適したポットライフを有するエポキシ樹脂組成物が得られる。

【0015】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定

10

20

30

40

50

されるものではない。

【0016】

合成例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗、冷却管を備えた2リットルフラスコに、メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製、以下MXDAと記す）817.2g（6.0モル）とリチウムアミド（Merck社製試薬）2.9g（0.13モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながら、スチレン（和光純薬（株）製、試薬特級）625.2g（6.0モル）を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間保った。

その後室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの10倍モル量の水23.4g（1.3モル）を加え攪拌した。フラスコ内液中の沈殿物をろ過で分離後、減圧蒸留で水を留去し、ポリアミノ組成物A1380.7gを得た。 10

【0017】

合成例 2

実施例1と同様のフラスコにMXDA681.0g（5.0モル）とリチウムアミド3.7g（0.16モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながらスチレン781.5g（7.5モル）を2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間保った。その後室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの10倍モル量の水28.8g（1.6モル）を加え、合成例1と同様の操作を行い、ポリアミノ組成物B1395.6gを得た。 20

【0018】

合成例 3

合成例1と同様のフラスコに、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱ガス化学（株）製、以下1,3-BACと記す）853.2g（6.0モル）とリチウムアミド3.0g（0.13モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながら、スチレン625.2g（6.0モル）を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間保った。その後室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの10倍モル量の水23.4g（1.3モル）を加え、合成例1と同様の操作を行い、ポリアミノ組成物C1409.3gを得た。

【0019】

合成例 4

合成例1と同様のフラスコに1,3-BAC711.0g（5.0モル）とリチウムアミド3.7g（0.16モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながらスチレン781.5g（7.5モル）を2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間保った。その後室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの10倍モル量の水28.8g（1.6モル）を加え、合成例1と同様の操作を行い、ポリアミノ組成物D1424.4gを得た。

【0020】

合成例 5

実施例1と同様のフラスコに、MXDA612.9g（4.5モル）とフェノール423.45g（4.5モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃でホルマリン（8%メタノール含有37%水溶液）243.3g（3.0モル）を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃に昇温し1.5時間反応を行った。その後水を留去しながら2時間かけて150℃まで昇温し、同温度で1時間反応を行い、マンニッヒ反応による変性ポリアミノ化合物E1072.0gを得た。 40

【0021】

合成例 6

合成例5のMXDAを1,3-BAC639.9g（4.5モル）に変え、同様の方法で合成を行い、変性ポリアミノ化合物F1095.6gを得た。

【0022】

合成例 7～9

合成例 1 で示したポリアミノ組成物 A と合成例 5 で示した変性ポリアミノ化合物 E を表 1 に示す割合で混合し、エポキシ樹脂硬化剤 G～I を得た。

【0023】

合成例 10～12

合成例 2 で示したポリアミノ組成物 B と合成例 5 で示した変性ポリアミノ化合物 E を表 1 に示す割合で混合し、エポキシ樹脂硬化剤 J～L を得た。

【0024】

合成例 13～15

合成例 3 で示したポリアミノ組成物 C と合成例 6 で示した変性ポリアミノ化合物 F を表 2 10 に示す割合で混合し、エポキシ樹脂硬化剤 M～O を得た。

【0025】

合成例 16～18

合成例 4 で示したポリアミノ組成物 D と合成例 6 で示した変性ポリアミノ化合物 E を表 2 に示す割合で混合し、エポキシ樹脂硬化剤 P～R を得た。

【0026】

実施例 1～4

合成例 1～4 で得られたポリアミノ組成物 A～D の保存安定性を評価した。評価結果を表 3 に示した。

【0027】

20

実施例 5～10

合成例 7～9 で示したエポキシ樹脂硬化剤 G～I および合成例 10～12 で示したエポキシ樹脂硬化剤 J～L をビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（商品名：エピコート 828、ジャパンエポキシレジン（株）製）と表 2 に示す割合で配合しエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物のポットライフを測定した。測定結果を表 4 に示した。

【0028】

実施例 11～16

合成例 13～15 で示したエポキシ樹脂硬化剤 M～O および合成例 16～18 で示したエポキシ樹脂硬化剤 P～R をビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（商品名：エピコート 828、ジャパンエポキシレジン（株）製）と表 2 に示す割合で配合しエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物のポットライフを測定した。測定結果を表 5 に示した。

30

【0029】

【表 1】

合成例	7	8	9	10	11	12
エポキシ樹脂硬化剤(g)	G	H	I	J	K	L
ポリアミノ組成物A	25	50	75			
ポリアミノ組成物B				25	50	75
変性ポリアミノ化合物E	75	50	25	75	50	25

40

【0030】

【表 2】

合成例	13	14	15	16	17	18
エポキシ樹脂硬化剤(g)	M	N	O	P	Q	R
ポリアミノ組成物C	25	50	75			
ポリアミノ組成物D				25	50	75
変性ポリアミノ化合物F	75	50	25	75	50	25

【0031】

50

【表 3】

実施例	1	2	3	4
ポリアミノ組成物	A	B	C	D
保存安定性	良好	良好	良好	良好

【0032】

【表 4】

実施例	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂組成物(g)						
エピコート828	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤G	39					
エポキシ樹脂硬化剤H		40				
エポキシ樹脂硬化剤I			41			
エポキシ樹脂硬化剤J				50		
エポキシ樹脂硬化剤K					54	
エポキシ樹脂硬化剤L						58
ポットライフ(min)	15	22	50	27	39	68

10

【0033】

【表 5】

実施例	13	14	15	16	17	18
エポキシ樹脂組成物(g)						
エピコート828	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤M	39					
エポキシ樹脂硬化剤N		40				
エポキシ樹脂硬化剤O			41			
エポキシ樹脂硬化剤P				50		
エポキシ樹脂硬化剤Q					54	
エポキシ樹脂硬化剤R						58
ポットライフ(min)	15	22	50	27	39	68

20

【0034】

ポリアミノ組成物およびエポキシ樹脂組成物の評価は以下の方法で行った。

30

〈保存安定性〉

ポリアミノ組成物 200 g を 225 ml のガラス瓶に入れて密封し、23℃、50%RH の条件下に1ヶ月間保存後、外観変化および粘度変化を観察した。

〈ポットライフ〉

エポキシ樹脂組成物 100 g を 300 ml のポリプロピレン製カップに入れ、23℃、50%RH の条件下に放置し、最高発熱温度への到達時間を測定した。

【0035】

【発明の効果】

以上の実施例から明らかなように、安全衛生上優位であり、保存安定性が良好である(1)式で示されるポリアミノ化合物とスチレンとの付加反応により得られ、(2)式で示される互いに側鎖基の異なる各付加物から構成されるポリアミノ化合物を必須成分として、他のポリアミノ化合物成分と混合して使用することでエポキシ樹脂組成物のポットライフを調節することができる。これにより、目的に応じて適切なポットライフを有するエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AD08 DA05 DA09 DB06 DB14 DB25 DB27 DC03 DC04
DC05 DC06 DC09 DC10 EA03 HA13